

18.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECD 13 JAN 2005

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月6日

出願番号
Application Number: 特願2003-377156
[ST. 10/C]: [JP2003-377156]

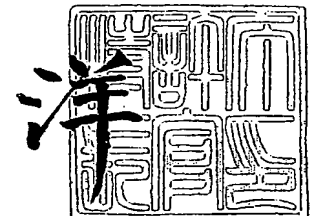
出願人
Applicant(s): 日立金属株式会社
日野自動車株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 S003B03
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 F01N 3/02
【発明者】
 【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 1 番地 日立金属株式会社素材研究所内
 【氏名】 諏訪部 博久
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市日野台 3 丁目 1 番地 1 日野自動車株式会社内
 【氏名】 杉原 啓之
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市日野台 3 丁目 1 番地 1 日野自動車株式会社内
 【氏名】 高倉 隆
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都日野市日野台 3 丁目 1 番地 1 日野自動車株式会社内
 【氏名】 中込 恵一
【特許出願人】
 【識別番号】 000005083
 【氏名又は名称】 日立金属株式会社
 【代表者】 本多 義弘
【特許出願人】
 【識別番号】 000005463
 【氏名又は名称】 日野自動車株式会社
 【代表者】 蛇川 忠暉
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010375
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタにおいて、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部がセラミックハニカムフィルタの排気ガス流入側端面より離れて配置され、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向に隙間を有していると共に、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されていることを特徴とするセラミックハニカムフィルタ。

【請求項 2】

前記隔壁の前記排気ガス流入側目封止部での流路方向の隙間が 0.1～10mmであることを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックハニカムフィルタ。

【請求項 3】

前記排気ガス流入側目封止部より排気ガス流入側の隔壁の少なくとも一部に触媒物質が担持されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセラミックハニカムフィルタ。

【請求項 4】

前記排気ガス流入側目封止部より排気ガス流入側の隔壁の少なくとも一部と、排気ガス流出側の隔壁の少なくとも一部とに、それぞれ異なる特性を有する触媒物質が担持されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のセラミックハニカムフィルタ。

【請求項 5】

前記排気ガス流入側目封止部端面が、セラミックハニカムフィルタの流入側端面から該セラミックハニカムフィルタ全長の 0.5 倍以下の長さの区間に配置されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のセラミックハニカムフィルタ。

【請求項 6】

多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタにおいて、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部がセラミックハニカムフィルタの排気ガス流入側端面より離れて配置され、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向に隙間を有していると共に、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されているセラミックハニカムフィルタと、該セラミックハニカムフィルタより上流側で排気ガス中に燃料を添加する燃料添加手段とを備えたことを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項 7】

多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタにおいて、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部がセラミックハニカムフィルタの排気ガス流入側端面より離れて配置され、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向に隙間を有していると共に、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されているセラミックハニカムフィルタの上流側で排気ガス中に燃料を添加して、セラミックハニカムフィルタの排気ガス流入側目封止部及び排気ガス流入側目封止部よりも流出側の領域の少なくとも一部の温度を前記触媒物質の活性下限温度以上に維持することを特徴とする排気ガス浄化方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】セラミックハニカムフィルタ、排気ガス浄化装置及び排気ガス浄化方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼルエンジンからの排気ガス中の微粒子を除去するための浄化装置に使用するに適したセラミックハニカムフィルタ、その排気ガス浄化装置及び排気ガス浄化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ディーゼルエンジンの排気ガス中から炭素を主成分とする微粒子を除去するため、セラミックハニカム構造体の複数の流路を両端部で交互に目封止したセラミックハニカムフィルタ（以下、「セラミックハニカムフィルタ」を略して「ハニカムフィルタ」という）が使用されるようになってきた。

【0003】

通常、ハニカムフィルタは、外周壁と、この外周壁の内周側で隔壁により囲まれた多数の流路を有する多孔質セラミックハニカム構造体（以下、「多孔質セラミックハニカム構造体」を略して「ハニカム構造体」という）の排気ガス流入側端面、及び流出側端面で、流路が交互に目封止されている。ハニカムフィルタに流入した排気ガスは、流入側端面に開口された流路からハニカムフィルタ内に侵入し、隔壁に形成された細孔内を通過して、隣接する流出側端面に開口された流路から排出される。このとき、排気ガス中に含まれる微粒子などは、隔壁に形成された細孔に捕集され、排気ガスが浄化される。この細孔に捕集された微粒子が一定量以上になると細孔の目詰まりが発生して、ハニカムフィルタの圧力損失が上昇し、エンジンの出力低下につながり好ましくないため、バーナーや電気ヒーターにより捕集された微粒子を燃焼させ、ハニカムフィルタの再生が行われる。このとき、捕集された微粒子が多い程、ハニカムフィルタ内の温度を均一に制御することが困難であり、特に高濃度に微粒子が堆積した箇所の温度が上昇し易く、燃焼に伴い発生する熱応力によりハニカムフィルタが破損することがあった。また、場合によっては隔壁を構成するセラミック材料の熔融温度以上にハニカムフィルタの温度が上昇し、隔壁に溶損が発生するという問題もあった。一方、ハニカムフィルタの最高温度を、破損や、溶損が起きないように抑えようとする、微粒子の燃え残りが発生し、燃え残り微粒子により、再生処理を行ってもハニカムフィルタの圧力損失を低減することができないという問題があった。

【0004】

このような問題を解決し、ハニカムフィルタの再生を容易に行うため、例えば特許文献1に記載の発明では、ハニカム構造体のセルの流入側に加熱手段を設け、排気ガスの流入側に位置した閉塞部（目封止部）とセルの排気ガス流入側端面との間に空間を設けた排気ガス浄化用構造物が開示されている。この従来技術によれば、閉塞部とセルの排気ガス流入側端面に設けられた空間に付着する微粒子の量が多くなることから、流入側に設けられた加熱手段による熱量を下流側まで有効に伝えられ、特に下流域の微粒子の燃焼、再生が容易になるとしているが、加熱手段はセルの流入側のみに配置されており、流路方向に長いハニカムフィルタ内部の温度を流入側から流出側まで均一に制御することは難しかった。このため、微粒子の捕集量が多くなると、微粒子の自己発熱により、局所的な温度上昇箇所が発生し、破損や溶損に至ることもあった。

【0005】

また、特許文献2に記載の発明には、隔壁表面に担持した白金族金属及びアルカリ土類金属酸化物を含んでなる触媒の作用により微粒子の燃焼が始まる温度を低下させ、この微粒子を連続的に除去するフィルタが開示されている。この従来技術によれば、ディーゼルエンジンの作動条件下で得られる排気ガス温度程度の低い温度条件であってもフィルタの連続的再生が達成でき、微粒子による目詰まりが避けられるとしているが、微粒子の目詰まりによるフィルタの圧力損失の上昇を防止出来ない場合もあった。これは、フィルタに

担持される触媒物質には活性温度領域があり、特に大都市の渋滞領域での走行を中心とした使用環境では、触媒活性下限温度である約 300℃を下まわるとなると排気温度での運転状態が続くようになる場合があることから、触媒物質による微粒子の燃焼除去が良好に行われないためである。

【0006】

特許文献 3 に記載の発明では、ディーゼルエンジンの運転状態に応じて、触媒物質を担持させたフィルタ上への微粒子の堆積量を推定した上で、フィルタの上流側に燃料を未燃のまま噴射して、前記触媒物質上で、燃料の酸化反応を促し、その反応熱によりフィルタの内部温度を前記触媒物質の活性下限温度以上に維持し、堆積した微粒子を燃焼させる排気浄化方法が開示されている。このため、ディーゼルエンジンの運転状態に係わらず、常に触媒物質が安定した活性状態に維持されて、フィルタに捕集された微粒子が滞りなく良好に燃焼除去できるとされている。しかしながら、この特許文献 3 に記載されている排気浄化方法を採用しても、微粒子の目詰まりにより、圧力損失が早期に上昇し、使用できなくなると言う問題の発生することがあった。

【0007】

上記特許文献に記載の発明における、問題点を解決し、ハニカムフィルタの再生をより容易に行うため、本出願人は、特願 2003-93677 号において、多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタであって、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されているとともに、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より離れて配置されていることを特徴とするセラミックハニカムフィルタを提案している。この発明によれば、内燃機関からの排気ガス温度が低い状態であっても、ハニカムフィルタの上流側に燃料及び／または炭化水素ガスを未燃のまま噴射し、該燃料及び／または炭化水素ガスをハニカムフィルタの隔壁及び目封止部に担持された触媒物質の作用により燃焼させて、ハニカムフィルタ内で排気ガスが高温化されることにより、ハニカムフィルタに担持された触媒物質が活性下限温度以上まで強制的に維持されるため、排気ガス中の微粒子が滞りなく良好に除去され、フィルタの破損や溶損の問題を回避すると共に、長期に亘り安定して圧力損失の増加の少ないハニカムフィルタ及び排気ガス浄化方法を得ることができる。

【0008】

【特許文献 1】特公平 3-68210 号公報

【特許文献 2】特公平 7-106290 号公報

【特許文献 3】特開 2002-122015 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、本発明者らが提案した、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されているとともに、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より離れて配置されているセラミックハニカムフィルタの場合、流入側目封止部付近で、排気ガス流入側隔壁と排気ガス流出側隔壁の温度勾配が変化すること、及び、目封止部が断熱効果を有することもあり、運転開始直後や、未燃の燃料及び／又は炭化水素ガスが添加された直後の熱衝撃が加わった際に、流入側目封止部付近で隔壁が破損する場合があった。隔壁の破損が発生、進展すると、ハニカムフィルタの一部が脱落して排気ガスの浄化が不能になるため好ましくない。

【0010】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたもので、本発明の目的は、ハニカムフィルタに担持した触媒物質の作用により排気ガス中の微粒子を連続的に燃焼、再生させるセラミックハニカムフィルタにおいて、微粒子のハニカムフィルタへの堆積による圧力損失の上昇を確実に回避しうるとすると共に、フィルタの破損の問題を回避し、長期に亘り安定して使用できるセラミックハニカムフィルタ、そのフィルタを用いた排気ガス浄化装置及び

その排気ガス浄化方法を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記目的を達成するため、本発明のセラミックハニカムフィルタは、多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタにおいて、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部がセラミックハニカムフィルタの排気ガス流入側端面より離れて配置され、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向に隙間を有していると共に、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されていることを特徴とする。

【0012】

本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記隔壁の前記排気ガス流入側目封止部での流路方向の隙間が0.1～10mmであることが好ましい。

【0013】

また、本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記排気ガス流入側目封止部より排気ガス流入側の隔壁の少なくとも一部に触媒物質が担持されていることが好ましい。

【0014】

また、本発明のセラミックハニカムフィルタは、前記排気ガス流入側目封止部より排気ガス流入側の隔壁の少なくとも一部と、排気ガス流出側の隔壁の少なくとも一部とに、それぞれ異なる特性を有する触媒物質が担持されていることが好ましい。

【0015】

更に、本発明のセラミックハニカムフィルタは、前記排気ガス流入側目封止部端面が、セラミックハニカムフィルタの流入側端面から該セラミックハニカムフィルタ全長の0.5倍以下の長さの区間に配置されていることが好ましい。

【0016】

本発明の排気ガス浄化装置は、多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタにおいて、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部がセラミックハニカムフィルタの排気ガス流入側端面より離れて配置され、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向に隙間を有していると共に、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されているセラミックハニカムフィルタと、該セラミックハニカムフィルタより上流側で排気ガス中に燃料を添加する燃料添加手段とを備えたことを特徴とする。

【0017】

本発明の排気ガス浄化方法は、多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタにおいて、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部がセラミックハニカムフィルタの排気ガス流入側端面より離れて配置され、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向に隙間を有していると共に、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されているセラミックハニカムフィルタの上流側で排気ガス中に燃料を添加して、セラミックハニカムフィルタの排気ガス流入側目封止部及び排気ガス流入側目封止部よりも流出側の領域の少なくとも一部の温度を前記触媒物質の活性下限温度以上に維持することを特徴とする。

【0018】

次に、本発明の作用効果につき説明する。本発明のセラミックハニカムフィルタの模式断面図の一例を図1に示す。本発明のセラミックハニカムフィルタは、流路方向垂直断面が略円状又は略楕円状で、外周壁20と、この外周壁20の内周側で隔壁30により囲まれた多数の流路41、42、43を有する多孔質セラミックハニカム構造体10の流路の所望部位を目封止部50、52により交互に目封止している。そして、少なくとも一つの排気ガス流入側の目封止部端面51は、セラミックハニカムフィルタの流入側端面12に

対して、排気ガス流出側に離れて配置されているとともに、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向に隙間 54 を有し、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されている。このような構造を有するハニカムフィルタにおいて、排気ガスは、流入側端面 12 で開口している流路 41、及び 42 から流入する。このうち流路 42 から流入した排気ガス 91 は、流入側目封止部 50 があることから、隔壁 31 中に形成された細孔（図示せず）を通過して隣接する流路 41 に排出され、この流路 41 に流入側端面 12 から流入した排気ガス 90 と合流後、流路 41 を流出側端面 13 に向かって進行し、隔壁 32 に形成された細孔（図示せず）を通過して隣接する流路である流出側端面 13 で開口している流路 43 から排出（矢印 92 で示す）される。この間、排気ガス中の微粒子は、隔壁 31～32 を通過する際に隔壁中の細孔（図示せず）に捕集されつつ、触媒物質の作用により燃焼、無害化され、浄化された排気ガスが排出される。

【0019】

本発明のセラミックハニカムフィルタは、排気ガス流入側目封止部 50 と排気ガス流入側端面 12 との間に空間が確実に設けられると共に、隔壁が流入側目封止部 50 で流路方向に隙間を有しており、隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されている。このため、内燃機関運転中にハニカムフィルタ上への微粒子の堆積量がある一定値以上となり、フィルタ上流で排気ガス中に未燃の燃料及び／又は炭化水素ガスが添加された際には、排気ガスがハニカムフィルタの排気ガス流入側目封止部 50 より排気ガス流入側の隔壁 31 において、担持された触媒物質によって主として添加された燃料、例えば未燃の燃料及び／又は炭化水素ガス等の燃焼による反応熱を生成して、昇温され、そして、この排気ガス流入側の隔壁 31 と、流入側目封止部 50 や流入側目封止部より流出側の隔壁 32 が隣接していることから、流入側目封止部 50 や流入側目封止部より流出側の隔壁 32 の温度が、当該部位に担持された触媒物質により微粒子燃焼を起こさせるに足る温度以上に昇温され、図 2 に示すようなハニカムフィルタの温度分布が得られる。従って、排気ガス流出側の隔壁 32 での微粒子の燃焼が確実に行われ、微粒子堆積による圧力損失の上昇を防ぐことができる。更に、隔壁が流入側目封止部 50 で流路方向に隙間を有していることから、流入側目封止部 50 付近での温度勾配変化と目封止部の断熱効果により発生する熱応力を隔壁間の隙間で解放させることができるため、運転開始直後や、燃料、例えば未燃の燃料及び／又は炭化水素ガス等が添加された直後の熱衝撃が加わった際の、隔壁の破損を防ぐことができる。

【0020】

本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記隔壁の前記排気ガス流入側目封止部での流路方向の隙間が 0.1～10 mm であることが好ましいのは、排気ガス流入側目封止部付近で発生し易い熱応力を確実に解放させるためである。前記隔壁の前記排気ガス流入側目封止部での流路方向の隙間が 10 mm を超えると、流入側目封止部 50 の長さが有限であり、好ましくは 20 mm 未満であることから、隔壁と流入側目封止部 50 との接合強度が十分確保できず、目封止部 50 が脱落することもあるからである。上記理由から、隙間 54 の好ましい範囲は 0.5～5 mm であり、より好ましい範囲は 1～3 mm である。

【0021】

また、本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記排気ガス流入側目封止部より排気ガス流入側の隔壁の少なくとも一部に触媒物質が担持されていることが好ましいのは、以下の理由による。

内燃機関運転中にハニカムフィルタ上への微粒子の堆積量がある一定値以上となり、フィルタ上流で排気ガス中に燃料、例えば未燃の燃料及び／又は炭化水素ガス等が添加された際には、ハニカムフィルタの排気ガス流入側目封止部 50 より排気ガス流入側の隔壁 31 において、担持された触媒物質によって主として添加された未燃の燃料及び／又は炭化水素ガス等の酸化燃焼による反応熱が生成され、微粒子の酸化燃焼反応が発生する温度まで隔壁 31 が昇温されと共に、この排気ガス流入側の隔壁 31 と流入側目封止部 50 や流入側目封止部より流出側の隔壁 32 が隣接していることから、流入側目封止部 50 や流入側

目封止部より流出側の隔壁 32 の温度が、微粒子の酸化燃焼反応が発生する温度以上に昇温されるため、流出側の隔壁 32 において微粒子の燃焼が確実に行われ、微粒子堆積による圧力損失の上昇を防ぐことができる。

【0022】

また、同時に、隔壁が流入側目封止部 50 で流路方向に隙間を有していることから、排気ガス流入側目封止部 50 より排気ガス流入側の隔壁 31 と排気ガス流出側の隔壁 32 との触媒物質の塗り分けを確実に行うことができる。即ち、通常ハニカムフィルタに担持する触媒物質は、触媒物質からなるスラリーを隔壁表面及び隔壁中の細孔内にコーティング後、焼き付けることにより形成されるため、隙間 54 が無いと、排気ガス流入側の隔壁 31 のみに触媒物質を担持させようとしても、触媒物質が不必要な排気ガス流出側の隔壁 32 にも、高価な触媒物質が担持されるため、経済的でない。従って、本発明において、隙間 54 は、経済的な効果も有している。尚、この際、排気ガス流入側目封止部には触媒物質は担持されていても、されていなくても、上記効果からすると影響は小さい。

【0023】

本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、前記排気ガス流入側目封止部より排気ガス流入側に配置された隔壁に担持された触媒物質と、排気ガス流出側の隔壁に担持された触媒物質とが異なる特性を有することが好ましいのは、以下の理由による。ここで、前記隔壁が排気ガス流入側目封止部 50 において流路方向に隙間 54 を有しているのは、隙間 54 をはさんで排気ガス流入側の隔壁 31 と排気ガス流出側の隔壁 32 を確実に分離できるので、排気ガス流入側の隔壁 31 と排気ガス流出側の隔壁 32 とで、担持された触媒物質の特性を異なるものとすることができるからである。即ち、前述したように、通常ハニカムフィルタに担持する触媒物質は、触媒物質からなるスラリーを隔壁表面及び隔壁中の細孔内にコーティング後、焼き付けることにより形成させることから、隙間 54 が無いと、排気ガス流入側に配置された隔壁 31 と排気ガス流出側に配置された隔壁 32 に異なる特性の触媒物質を担持しようとしても、スラリーコーティングにより異なる特性の触媒物質が相互に存在する領域が発生し、各々の触媒物質の特性を十分に生かすことができないからである。上記したように本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、内燃機関運転中にハニカムフィルタ上への微粒子の堆積量がある一定値以上になり、フィルタ上流で排気ガス中に燃料等が添加された際には、ハニカムフィルタの排気ガス流入側目封止部 50 より排気ガス流入側の隔壁 31 では、担持された触媒物質により主として燃料の酸化反応による反応熱によるハニカムフィルタの温度上昇が促進され、流入側目封止部 50 及びその排気ガス流出側の隔壁 32 では、担持された触媒物質により主として微粒子の燃焼反応が促進されることから、隙間 54 を挟んで、流入側の隔壁 31 と流出側に配置された隔壁 32 が、それぞれの役割を果たし、排気ガス中の微粒子の燃焼が容易に行われ、フィルタの圧力損失の上昇を防ぐことができるからである。また、隙間 54 により、所定の部位に、所定の触媒物質を確実に担持できるようにしていることから、高価な触媒物質を不必要な個所にまで担持させることが無く、経済的にも有効である。

【0024】

以上のように、本発明のセラミックハニカムフィルタにおいて、排気ガス流入側の隔壁に担持された触媒物質と前記排気ガス流出側の隔壁に担持された触媒物質とが異なるということは、例えば、排気ガス流入側目封止部より排気ガス流入側の隔壁 31 では、燃料の酸化反応、排気ガス流出側の隔壁 32 では微粒子の燃焼反応を促進可能な触媒が担持されていることを意味する。例えば、排気ガス流入側の隔壁には、白金族金属を含んでなる触媒物質を高濃度で担持し、排気ガス流出側の隔壁には、それより低い濃度で白金族金属を含んでなる触媒物質を担持しても良い。このような構成とすることにより、ハニカムフィルタの上流側に配置された燃料添加手段から排気ガス中に添加された燃料の酸化燃焼反応を促進するからである。尚、白金族金属を含む触媒物質は、例えば、Pt、Pd、Ru、Rh 又はその組合せ、白金族金属酸化物等が含まれるが、アルカリ土類金属酸化物や希土類酸化物等を含んでも良い。また、触媒物質には、公知の γ アルミナ等の活性アルミナからなる高比表面積材料が含まれると、触媒物質と排気ガスとの接触面積を大きくすること

ができ、排気ガスの浄化効率を高めることができることから好ましい。

【0025】

また、流入側目封止部50より排気ガス流入側の隔壁31には、酸化触媒である、Pt、Pd、Ru、Rh等の白金族金属を多く含む触媒物質を担持し、排気ガス流出側の隔壁32には、助触媒であるベース金属触媒、典型的にはランタン、セシウム、バナジウム(La/Cs/V₂O₃)類よりなる触媒物質を多く含む触媒物質を担持させることにより、排気ガス流入側の隔壁31では、燃料の酸化燃焼反応が促進され、排気ガス流入側目封止部50及び排気ガス流出側の隔壁32の温度を、上昇させ易くすると共に、微粒子の燃焼が効率よく行われるため、長期に亘り圧力損失が上昇しにくいセラミックハニカムフィルタが得られる。

【0026】

以上述べたように、本発明のセラミックハニカムフィルタによれば、微粒子堆積による、圧力損失の上昇は発生しにくく、微粒子が触媒物質の作用により有効に燃焼され、フィルタの破損や溶損の問題を回避すると共に、長期に亘り圧力損失を上昇させることなく使用することができる。

【0027】

本発明のセラミックハニカムフィルタの流入側目封止部端面51は、セラミックハニカムフィルタ流入側端面12から該セラミックハニカムフィルタ全長の0.5倍の長さの区間に配置されていることが好ましいのは、セラミックハニカムフィルタの流入側端面12から該セラミックハニカムフィルタ全長の0.5倍の長さの区間を越えて配置すると、セラミックハニカムフィルタの全体の長さには制約があるため、排気ガス流入側目封止部より流出側の隔壁32の面積が、隔壁31に比べて少なくなるため、ハニカムフィルタ全体の初期圧力損失が上昇することもあるからである。また、ハニカムフィルタ上流に燃料等を添加した際の、触媒物質によるフィルタ温度上昇効果を十分得るためには、流入側目封止部50は流入側端面12から1mm以上に離れて配置されていることがさらに好ましい。また、更に好ましい流入側目封止部端面51の配置区間は、セラミックハニカムフィルタ流入側端面12から該セラミックハニカムフィルタ全長の0.1～0.4倍の長さの区間である。

【0028】

ここで、本発明のセラミックハニカムフィルタは、排気ガス流入側目封止部50がセラミックハニカムフィルタ内の温度の高い部位に配置されれば微粒子の燃焼が容易に行われ、微粒子の堆積による圧力損失の上昇が起こりにくくなることを考慮すると、排気ガス流入側目封止部50は、図3(1)に示すように排気ガス流入側目封止部端面51が流入側端面12から同一の位置に配置されなくても良く、また、図3(2)に示すように、排気ガス流入側目封止部50及び流出側目封止部50の長さは全て同一でなくても良いのである。また、本発明の効果が得られるのであれば、排気ガス流出側目封止部50は、同一の位置に配置されなくても良い。

【0029】

また、図3(3)に示すように、外周壁周辺の流路両端を目封止するような構造のセラミックハニカムフィルタの場合には、外周壁周辺の両端が目封止された流路には、排気ガスが流入しないことから、この流路が断熱空間として作用し、セラミックハニカムフィルタ内で排気ガスと触媒により発生した熱が、外周壁を経由して、ハニカムフィルタを把持している把持部材、更には金属容器を経由して、外気へ放出されることを防ぐことができるため、セラミックハニカムフィルタ内の温度を均一にできることから好ましい。

【0030】

次に本発明に用いられる多孔質セラミックハニカム構造体について説明する。本発明に用いられる多孔質セラミックハニカム構造体の隔壁及び目封止材を構成する材料としては、本発明が主にディーゼルエンジンの排気ガス中の微粒子を除去するためのフィルタとして使用されるため、耐熱性に優れた材料を使用することが好ましく、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素及びLASからなる群から選ばれた少なくとも1

種を主結晶とするセラミック材料を用いることが好ましい。中でも、コージェライトを主結晶とするセラミックハニカムフィルタは、安価で耐熱性、耐食性に優れ、また低熱膨張であることから最も好ましい。

【0031】

前記ハニカム構造体の隔壁の気孔率は50～80%であることが好ましい。排気ガスが隔壁に形成された細孔を通過することから、隔壁の気孔率が50%未満であると、ハニカムフィルタの圧力損失が上昇し、エンジンの出力低下につながるからであり、隔壁の気孔率が80%を超えると、隔壁の強度が低下するため、使用時の熱衝撃や機械的振動により破損することがあるからである。隔壁の更に好ましい気孔率は60～75%である。また、前記ハニカム構造体の目封止材の気孔率は、隔壁の気孔率に比べて、低い場合、同程度の場合、或いは高い場合いずれの場合でも良い。

【0032】

本発明に係るセラミックハニカムフィルタの隔壁厚は0.1～0.5mmが好ましく、隔壁のピッチは1.2mm以上が好ましい。隔壁厚が0.1mm未満では、隔壁が細孔を有する高気孔率の多孔質体であることからハニカム構造体の強度が低下し、好ましくない。一方、隔壁厚が0.5mmを超えると、如何に隔壁が高気孔率であっても、排気ガスに対する隔壁の通気抵抗が大きくなるため、フィルタの圧力損失が大きくなるからである。より好ましい隔壁厚さは、0.2～0.4mmである。また、隔壁のピッチが1.3mm未満であると、ハニカム構造体の入口の開口面積が小さくなることから、フィルタ入口の圧力損失が大きくなるためである。

【0033】

本発明の排気ガス装置は、多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタの、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より離れて配置されているとともに、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向に隙間を有し、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されているセラミックハニカムフィルタと、該セラミックハニカムフィルタより上流側で排気ガス中に燃料を添加する燃料添加手段85とを備えたことを特徴としている。このため、内燃機関運転中にハニカムフィルタ上への微粒子の堆積量がある一定値以上になった際には、燃料添加手段により、フィルタ上流において、排気ガス中に燃料、例えば未燃燃料及び／又は炭化水素ガス等が添加されることから、排気ガスはハニカムフィルタの排気ガス流入側目封止部50より上流側において触媒物質により未燃燃料及び／又は炭化水素ガス等の酸化反応による反応熱を生成して排気ガスの温度を上昇せしめて、流入側目封止部端面50及び排気ガス流出側の隔壁32がハニカムフィルタ内の温度の高い部位に配置され、当該部位に担持された触媒物質の活性度が高められて、微粒子の燃焼が容易に行われ、流入側目封止部端面51への微粒子堆積を防ぐことができる。従って、本発明の排気ガス浄化装置によれば、従来のハニカムフィルタを用いた排気ガス浄化装置で認められた、流路の開口端部での微粒子堆積による流路閉塞による圧力損失上昇は発生しにくく、微粒子が触媒物質の作用により有効に燃焼され、フィルタの破損や溶損の問題を回避すると共に、長期に亘り圧力損失を上昇させることなく使用することができる。また、本発明の排気ガス浄化装置は、ハニカムフィルタの隔壁が流入側目封止部50で流路方向に隙間を有していることから、流入側目封止部50付近での温度勾配変化と目封止部の断熱効果により発生する熱応力を隔壁間の隙間で解放させることができるため、運転開始直後や、未燃の燃料及び／又は炭化水素ガス等が添加された直後の熱衝撃が加わった際の、隔壁の破損を防ぐことができ、長期に安定して使用できる。

【0034】

本発明の排気ガス浄化方法は、多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタの、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より離れて配置されているとともに、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向

に隙間を有し、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されているセラミックハニカムフィルタの上流側で排気ガス中に未燃の燃料及び／又は炭化水素ガス等を添加して、セラミックハニカムフィルタの排気ガス流入側目封止部及び排気ガス流入側目封止部よりも流出側の領域の少なくとも一部の温度を前記触媒物質の活性下限温度以上に維持することを特徴としている。このため、内燃機関運転中にハニカムフィルタ上への微粒子の堆積量がある一定値以上になった際には、燃料添加手段により、フィルタ上流において、排気ガス中に未燃の燃料及び／又は炭化水素ガス等を添加して、ハニカムフィルタの排気ガス流入側目封止部 50 より上流側の隔壁 31 に担持された触媒物質により燃料の酸化反応による反応熱を生成して、排気ガスの温度を上昇せしめて、流入側目封止部端面 50 及び排気ガス流出側に配置された隔壁 32 がハニカムフィルタ内の温度の高い部位に配置され、当該部位に担持された触媒物質の活性度が高めていることから、排気ガスが流入側目封止部端面 50 及び排気ガス流出側の隔壁 32 を通過する際に、排気ガス中の微粒子が触媒物質の作用により有効に燃焼され、フィルタの破損や溶損の問題を回避すると共に、長期に亘り圧力損失を上昇させることなく排気ガスを浄化することができる。また、本発明の排気ガス浄化方法は、ハニカムフィルタの隔壁が流入側目封止部 50 で流路方向に隙間を有していることから、流入側目封止部 50 付近での温度勾配変化と目封止部の断熱効果により発生する熱応力を隔壁間の隙間で解放させることができるため、運転開始直後や、未燃の燃料及び／又は炭化水素ガスが添加された直後の熱衝撃が加わった際の、隔壁の破損を防ぐことができ、長期に安定して排気ガスを浄化することができる。

【発明の効果】

【0035】

以上詳細に説明のとおり、本発明によれば、セラミックハニカムフィルタの流入側目封止部端面 51 や流出側の隔壁 32 での微粒子の燃焼が確実に行われ、微粒子堆積による圧力損失上昇を防ぐことができるのと共に、熱衝撃による破損を防ぐことができる。このため、微粒子が燃焼する際のフィルタの破損や溶損の問題を回避すると共に、長期に亘り安定して圧力損失の増加の少ないセラミックハニカムフィルタ、排気ガス浄化装置及び排気ガス浄化方法を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

本発明のセラミックハニカムフィルタの製造方法の一例を図 4 を用いて説明する。排気ガス流入側隔壁 31 を備えたハニカム構造体 15 及び、排気ガス流出側隔壁 32 を備えたハニカム構造体 16 を準備する。ここで、ハニカム構造体 15 及び 16 の隔壁の厚さ、隔壁のピッチは同様のものとする。一方、排気ガス流入側の目封止部 50 を形成するための、可塑性を有する目封止材を準備しておき、ハニカム構造体 15 及びハニカム構造体 16 の端部より、それぞれの流路に市松模様となるよう挿入し、ハニカム構造体 15 及び 16 を一体化する。このとき、ハニカム構造体 15 及び 16 が接触せぬよう隙間 54 を設けておく。一方ハニカム構造体 16 の、もう一方の端面に、樹脂製フィルムを貼り付けた後、流入側目封止部 50 と交互になるようスラリー導入通路を穿孔し、そのスラリー導入通路を通してスラリー状の目封止材を導入、ハニカム構造体の流路の一部に充填する。その後、スラリー状の目封止材 53 中に含まれる水分はハニカム構造体の隔壁に吸水され目封止材が隔壁に着肉して行き保形性が得られるようになると、固化していないスラリーを排出し、樹脂製フィルムを除去後、固化した目封止材の乾燥を行う。目封止材の焼成を行い、隔壁と目封止材を一体化せしめる。

【0037】

尚、ここで、ハニカム構造体 15 及び 16 を一体化せしめた後、外周にセラミックコーティング材を塗布して、外周壁を形成しても良い。さらには、ハニカム構造体 15 及び 16 の外周部を加工により除去して、外周部に軸方向に凹溝を有するハニカム構造体とした後に、一体化し、更に該凹溝にセラミックコーティング材を埋め込んで外周壁を形成しても良い。外周部の加工をハニカム構造の成形体の段階で行った後、焼成して、外周部に軸方向に凹溝を有するハニカム構造体とした後に、一体化し、更に該凹溝にセラミックコー

ティング材を埋め込んで外周壁を形成しても良い。なお、セラミックコーティング材は、ハニカム構造体と一体化させることから、ハニカム構造体と同一のセラミック粒子と、コロイド状酸化物等の無期バインダーで形成すると、コーティング材とハニカム構造体間における熱膨張等の材料特性の違いによる剥離等の問題を極力小さくできることから好ましい。

【0038】

その後、触媒物質からなるスラリーに浸漬後、焼成して隔壁の表面及び隔壁内部の細孔に触媒を担持させるが、流入側目封止部より排気ガス流入側の隔壁31と排気ガス流出側の隔壁32で触媒物質を塗り分ける場合は、排気ガス流入側隔壁31の触媒物質はハニカムフィルタの排気ガス流入側端面側からスラリーを浸漬し、排気ガス流出側隔壁32の触媒物質はハニカムフィルタの排気ガス流出側端面側からスラリーを浸漬して形成する。

【0039】

以下、発明の実施の形態を詳細に説明する。

(実施例1～5)

カオリン、タルク、シリカ、水酸化アルミ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、 SiO_2 : 47～53%、 Al_2O_3 : 32～38%、 MgO : 12～16%及び CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 PbO 、 P_2O_5 などの不可避免的に混入する成分を全体で2.5%以下を含むようなコージェライト生成原料粉末に、成形助剤と造孔剤を添加し、規定量の水を注入して更に十分な混合を行い、ハニカム構造に押出成形可能な坯土を調整した。そして、公知の押出成形用金型を用い押出成形し、外周壁と、この外周壁の内周側で隔壁により囲まれた断面が四角形状の流路を有するハニカム構造の成形体を作製し、乾燥後焼成を行って、隔壁のピッチ1.5mmで、隔壁厚さ0.3mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径267mm、表1に示す各種全長Lを有する排気ガス流入側隔壁31を備えたハニカム構造体15及び、排気ガス流出側隔壁32を備えたハニカム構造体を作製した。

【0040】

次に、排気ガス流入側の目封止部50を形成するための、可塑性を有する目封止材を準備しておき、ハニカム構造体15及びハニカム構造体16の端部より、それぞれの流路に市松模様となるよう挿入して、ハニカム構造体15及び16を一体化する。このとき、ハニカム構造体15及び16が接触せぬよう隙間54を設けておく。一方ハニカム構造体16の、もう一方の端面に、樹脂製フィルムを貼り付け、流入側目封止部50と交互になるようスラリー導入通路を穿孔、そのスラリー導入通路を通してスラリー状の目封止材を導入してハニカム構造体の流路の一部を充填、固化する、従来技術の目封止方法により、排気ガス流出側目封止部51を形成した。その後、樹脂製フィルムを除去後、目封止材の乾燥、焼成を行い、隔壁と目封止材を一体化させ、ハニカム構造体15及びハニカム構造体16を一体化させた、表1に示す実施例1～5のハニカムフィルタ11を得た。

【0041】

得られたハニカムフィルタに対して排気ガス流入側目封止部の排気ガス流入側端面51とハニカムフィルタ端面12の間の距離X (mm) を測定した。Xの測定は、排気ガス流入側端面から直径約0.8mm長さ300mmの金属棒を差込、ハニカムフィルタからでた金属棒の長さを読みとることで測定した。測定は、1ケのハニカムフィルタにつき任意の20箇所の目封止部について行い、平均値を算出した。これら実施例1～5のハニカムフィルタの排気ガス流入側目封止部の排気ガス流入側端面51とハニカムフィルタ端面12の間の距離X (mm) 及びX/(ハニカムフィルタの全長L)の値を表1に示す。また、ハニカム構造体15とハニカム構造体16の間の隙間を読みとった結果についても表1に示す。

【0042】

前記のハニカムフィルタに対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Aを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させた。担持量はPt量で2g/L (ハニカムフィルタ容積1Lに対して2g担

持の意味)とした。

【0043】

上記のように作製した実施例1～5のセラミックハニカムフィルタを圧力損失試験装置(図示せず)に設置し、空気流量 $7.5 \text{ Nm}^3/\text{min}$ の条件で空気を流入し、流入側端面と流出側端面の差圧を測定し、各セラミックハニカムフィルタの初期圧力損失を評価した。この初期圧力損失は、次に述べる比較例1のセラミックハニカムフィルタの初期圧力損失を1として、相対値で示した。更に、実施例1～5のセラミックハニカムフィルタを、ディーゼルエンジンの排気管に配置し、市街地走行を模したパターン走行条件で耐久試験を行った。この際、排気ガス温度が触媒物質の活性下限温度を下まわるとなると運転状態が続くような場合を発生させ、微粒子がフィルタ上に僅かに堆積するような条件を作り出した上で、この運転状態に応じて、触媒物質を担持させたフィルタ上への微粒子の堆積量を推定し、堆積量が一定値以上なると判断された時点で、フィルタの上流側に燃料を未燃のまま噴射して、フィルタの強制的再生を行った。そして、10,000km走行に相当する時間経過まで試験が継続できたものを判定合格(○)とし、継続できなかったものを判定不合格(×)とし、判定合格だったものについては、10,000km走行に相当する時間経過後のハニカムフィルタの圧力損失を初期圧力損失と同様に測定し、初期圧力損失と比較して、圧力損失比:(試験後の圧力損失)/(初期圧力損失)を算出した。

【0044】

(比較例1)

実施例1～5と同様の方法を採用して、隔壁のピッチ1.5mmで、隔壁厚さ0.3mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径267mm、全長304.8mmのハニカム構造体を作製した。次に、このハニカム構造体の両端面にマスキングフィルムを貼りつけた後、両端面の流路が交互に開口するよう市松模様 zu 穿孔し、続いて、スラリー状の目封止材を端面より導入して目封止部を形成後、目封止材の焼成を行って、従来技術の両端部に交互に目封止部を有する図6に示す比較例1のハニカムフィルタを作製した。

【0045】

(比較例2～6)

実施例1～5と同様の方法を採用して、隔壁のピッチ1.5mmで、隔壁厚さ0.3mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径267mm、全長304.8mmのハニカム構造体を作製した。次に、ハニカム構造体の排気ガス流入側端面から、離れた箇所に市松模様 zu 目封止材スラリーを導入、充填、乾燥させた後、ハニカム構造体の、排気ガス流出側端面に、樹脂製フィルムを貼り付け、流入側目封止部50と交互になるようスラリー導入通路を穿孔、そのスラリー導入通路を通してスラリー状の目封止材を導入してハニカム構造体の流路の一部を充填、固化する、従来技術の目封止方法により、排気ガス流出側目封止部51を形成した。その後、樹脂製フィルムを除去後、目封止材の乾燥、焼成を行い、隔壁と目封止材を一体化させた図7に示す形態を有する比較例2～6のハニカムフィルタを得た。そして、これらのハニカムフィルタに対して、実施例1～5と同様に、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Aを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させた(担持量はPt量で 2 g/L)後、実施例1～5と同様の圧力損失試験及び耐久試験を行った。

【0046】

(実施例6)

実施例2と同様の方法で、隔壁のピッチ1.5mmで、隔壁厚さ0.3mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径267mm、全長96.4mmのハニカム構造体15及び隔壁のピッチ1.5mmで、隔壁厚さ0.3mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径267mm、全長207.4mmのハニカム構造体16を作製した後、可塑性を有する目封止材をハニカム構造体15及びハニカム構造体16の端部より、それぞれの流路に市松模様 zu 挿入して、かつ、ハニカム構造体15と16の隔壁の間に1mmの隙間54が形成されるよう、ハニカム構造体15及び16を一体化し

た。一方ハニカム構造体16の、もう一方の端面に、樹脂製フィルムを貼り付け、流入側目封止部50と交互になるようスラリー導入通路を穿孔、そのスラリー導入通路を通してスラリー状の目封止材を導入してハニカム構造体の流路の一部を充填、固化する、従来技術の目封止方法により、排気ガス流出側目封止部51を形成した。その後、樹脂製フィルムを除去後、目封止材の乾燥、焼成を行い、隔壁と目封止材を一体化させ、ハニカム構造体15及びハニカム構造体16を一体化させて、実施例6のハニカムフィルタを得た。そして、このハニカムフィルタの排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Aを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で2g/L）た後、実施例1～5と同様の圧力損失試験及び耐久試験を行った。また、このとき、1ヶあたりのハニカムフィルタに担持した触媒物質の重量を、次に示す隙間を有さない比較例6場合との相対比較で表2に示した。

【0047】

（比較例6）

比較例3と同様の方法で、隔壁のピッチ1.5mmで、隔壁厚さ0.3mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径267mm、全長304.8mm、排気ガス流入側の目封止部が、フィルタ端面から91.4mmの位置に配置した、比較例6セラミックハニカムフィルタを得た。そして、このハニカムフィルタの排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Aを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で2g/L）た後、実施例1～5と同様の耐久試験を行った。また、1ヶあたりのハニカムフィルタに担持した触媒物質の重量を、前記隙間を有する実施例6場合との相対比較で表2に示した。

【0048】

（実施例7）

実施例5と同様の方法により、隔壁のピッチ1.5mmで、隔壁厚さ0.3mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径267mm、全長96.9mmのハニカム構造体15及び隔壁のピッチ1.5mmで、隔壁厚さ0.3mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径267mm、全長206.9mmのハニカム構造体16を、1mmの隙間54が形成され、流路が市松模様目封止されるよう、目封止材を用いて一体化し、更にハニカム構造体16の、もう一方の端面に、前記目封止材と交互に封止されるよう目封止部を形成した実施例6のハニカムフィルタを得た。そして、このハニカムフィルタの排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Bを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で4g/L）た後、同様に排気ガス流出側隔壁32に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Cを排気ガス流入側隔壁31の表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で1g/L）た後、実施例1～5と同様の、圧力損失試験及び耐久試験を行った。また、このとき、1ヶあたりのハニカムフィルタに担持した触媒物質の重量を、次に示す隙間を有さない比較例7の場合との相対比較で表2に示した。

【0049】

（比較例7）

比較例6と同様の方法で、隔壁のピッチ1.5mmで、隔壁厚さ0.3mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径267mm、全長304.8mm、排気ガス流入側の目封止部が、フィルタ端面から91.4mmの位置に配置したセラミックハニカムフィルタを得た。そして、このハニカムフィルタの排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Bを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で2g/L）た後、同様に排気ガス流出側隔壁32に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Cを排気ガス流入側隔壁31の表面及び隔壁中の細孔内部、更に

は目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で1 g/L）た後、実施例1～5と同様の圧力損失試験及び耐久試験を行った。また、1ヶあたりのハニカムフィルタに担持した触媒物質の重量を、前記隙間を有する実施例7の場合との相対比較で表2に示した。

【0050】

（実施例8～12）

実施例6と同様の方法で、隔壁のピッチ1.5 mm、隔壁厚さ0.3 mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径26.7 mm、各種全長を有するハニカム構造体15及び隔壁のピッチ1.5 mmで、隔壁厚さ0.3 mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径26.7 mm、各種全長を有するハニカム構造体16を、0.5～1.2 mmの隙間54が形成され、流路が市松模様目封止されるよう、目封止材を用いて一体化し、更にハニカム構造体16の、もう一方の端面に、樹脂製フィルムを貼り付け、流入側目封止部50と交互になるようスラリー導入通路を穿孔、そのスラリー導入通路を通してスラリー状の目封止材を導入してハニカム構造体の流路の一部を充填、固化する、従来技術の目封止方法により、排気ガス流出側目封止部51を形成した。その後、樹脂製フィルムを除去後、目封止材の乾燥、焼成を行い、隔壁と目封止材を一体化させ、ハニカム構造体15及びハニカム構造体16を一体化させた、表2に示す実施例8～12のハニカムフィルタ11を得た。そして、このハニカムフィルタの排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Bを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で4 g/L）た後、同様に排気ガス流出側隔壁32に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Cを排気ガス流入側隔壁31の表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で1 g/L）た後、実施例1～5と同様の圧力損失試験及び耐久試験を行った。また、排気ガス流入側端面から2 MPaの高圧水を注水して、排気ガス流入側目封止部のハニカム構造体隔壁に対する接合強度を評価し、流入側目封止部が隔壁から剥離した流入側目封止部の個数割合が1%未満の場合を（○）、1%以上5%未満の場合を（△）、5%以上の場合を（×）として判定した結果を表2に示す。

【0051】

（実施例13）

実施例5と同様の方法により、隔壁のピッチ1.5 mmで、隔壁厚さ0.3 mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径26.7 mm、全長96.9 mmのハニカム構造体15及び隔壁のピッチ1.5 mmで、隔壁厚さ0.3 mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径26.7 mm、全長206.9 mmのハニカム構造体16を、1 mmの隙間54が形成され、流路が市松模様目封止されるよう、目封止材を用いて一体化し、更にハニカム構造体16の、もう一方の端面に、前記目封止材と交互に封止されるよう目封止部を形成した実施例6のハニカムフィルタを得た。そして、このハニカムフィルタの排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Dを隔壁及び隔壁内の細孔中に担持させた。その後、ランタン、セシウム、バナジウム類よりなる触媒物質を加えた触媒物質Eを排気ガス流入側目封止部よりも排気ガス流出側の隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させた後、実施例1～5と同様の圧力損失試験及び耐久試験を行った。

【0052】

（比較例9）

比較例6と同様の方法で、隔壁のピッチ1.5 mmで、隔壁厚さ0.3 mmの隔壁構造を有し、隔壁の気孔率が65%であり、直径26.7 mm、全長304.8 mm、排気ガス流入側の目封止部が、フィルタ端面から91.4 mmの位置に配置したセラミックハニカムフィルタを得た。そして、このハニカムフィルタの排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Dを隔壁及び隔壁内の細孔中に担持させた。その後、ランタン、セシウム、バナジウム類よりなる触媒物質を加えた触媒

物質Eを排気ガス流入側目封止部よりも排気ガス流出側の隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させた後、実施例1～5と同様の圧力損失試験及び耐久試験を行った。

【0053】

【表1】

| | ハニカム フィルタ 全長 | ハニカム 構造体15 全長 | ハニカム 構造体16 全長 | X | X/L | 隔壁の 隙間 | 流入側 目封止部 長さ | 初期 圧力 損失 | 耐久試験結果 | | 耐熱 衝撃 温度 |
|------|--------------------|---------------------|---------------------|-------|------|-----------|-------------------|----------------|--------|-------|----------------|
| | (mm) | (mm) | (mm) | (mm) | | (mm) | (mm) | | 判定 | 圧力損失比 | (°C) |
| 実施例1 | 304.8 | 56.0 | 247.8 | 51.0 | 0.17 | 1 | 12 | 1 | ○ | 1.2 | 575 |
| 実施例2 | 304.8 | 95.4 | 207.4 | 91.4 | 0.30 | 1 | 12 | 1.05 | ○ | 1.1 | 550 |
| 実施例3 | 304.8 | 126.9 | 176.9 | 121.9 | 0.40 | 1 | 12 | 1.05 | ○ | 1.1 | 575 |
| 実施例4 | 304.8 | 163.5 | 139.3 | 158.5 | 0.52 | 2 | 12 | 1.1 | ○ | 1.2 | 550 |
| 実施例5 | 304.8 | 225.0 | 77.8 | 220.0 | 0.72 | 2 | 12 | 1.2 | ○ | 1.4 | 550 |
| 比較例1 | 304.8 | | | 0.0 | 0 | 無し | 12 | 1 | × | — | 500 |
| 比較例2 | 304.8 | | | 51.0 | 0.17 | 無し | 12 | 1 | ○ | 1.2 | 500 |
| 比較例3 | 304.8 | | | 91.4 | 0.30 | 無し | 12 | 1.05 | ○ | 1.1 | 500 |
| 比較例4 | 304.8 | | | 121.9 | 0.40 | 無し | 12 | 1.05 | ○ | 1.1 | 475 |
| 比較例5 | 304.8 | | | 158.5 | 0.52 | 無し | 12 | 1.1 | ○ | 1.2 | 500 |
| 比較例6 | 304.8 | | | 220.0 | 0.72 | 無し | 13 | 1.2 | ○ | 1.4 | 500 |

【0054】

【表2】

| | ハニカム フィルタ 全長 | ハニカム 構造体15 全長 | ハニカム 構造体16 全長 | X | X/L | 隔壁の 隙間 | 流入側 目封止部 長さ | 触媒物質 | | 初期 圧力 損失 | 耐久試験結果 | | 耐熱 衝撃 温度 | 目封止 圧力 試験 | 触媒使用量 |
|-------|--------------------|---------------------|---------------------|------|------|-----------|-------------------|---------------|---------------|----------------|--------|-----------|----------------|-----------------|------------|
| | (mm) | (mm) | (mm) | (mm) | | (mm) | (mm) | 排気ガス流 入側隔壁 | 排気ガス流 出側隔壁 | | 判定 | 圧力 損失比 | (°C) | | |
| 実施例6 | 304.8 | 96.9 | 206.9 | 91.4 | 0.30 | 1 | 12 | A | — | 1.05 | ○ | 1.1 | 550 | | — |
| 比較例7 | 304.8 | | | 91.4 | 0.30 | 無し | 12 | A | — | 1.05 | ○ | 1.1 | 500 | | 実施例6対比1.1 |
| 実施例7 | 304.8 | 96.9 | 206.9 | 91.4 | 0.30 | 1 | 12 | B | C | 1.05 | ○ | 1.05 | 575 | | — |
| 比較例8 | 304.8 | | | 91.4 | 0.30 | 無し | 12 | B | C | 1.05 | ○ | 1.1 | 500 | | 実施例7対比1.2 |
| 実施例8 | 304.8 | 97.15 | 207.15 | 91.4 | 0.30 | 0.5 | 12 | B | C | 1.05 | ○ | 1.05 | 550 | ○ | 実施例7対比1.05 |
| 実施例9 | 304.8 | 95.9 | 205.9 | 91.4 | 0.30 | 3 | 12 | B | C | 1.05 | ○ | 1.05 | 550 | ○ | 実施例7対比0.98 |
| 実施例10 | 304.8 | 94.9 | 204.9 | 91.4 | 0.30 | 5 | 12 | B | C | 1.05 | ○ | 1.1 | 575 | ○ | 実施例7対比0.98 |
| 実施例11 | 304.8 | 94.4 | 200.4 | 91.4 | 0.30 | 10 | 16 | B | C | 1.05 | ○ | 1.1 | 575 | ○ | 実施例7対比0.98 |
| 実施例12 | 304.8 | 93.4 | 199.4 | 91.4 | 0.30 | 12 | 16 | B | C | 1.05 | ○ | 1.1 | 550 | △ | 実施例7対比0.98 |
| 実施例13 | 304.8 | 96.9 | 206.9 | 91.4 | 0.30 | 1 | 12 | D | E | 1.05 | ○ | 1.02 | 575 | ○ | — |
| 比較例9 | 304.8 | | | 91.4 | 0.30 | 無し | 12 | D | E | 1.05 | ○ | 1.05 | 500 | ○ | 実施例13対比1.2 |

【0055】

実施例1～5のセラミックハニカムフィルタは、コーゼライト質セラミックハニカム構造体15と16を流入側目封止部を介して一体化した構造のフィルタであることから、少なくとも排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より離れて配置され、ハニカム構造体15と16の隔壁間に隙間1～2mmを有しており、隔壁及び／又は目封止部に触媒物質が担持されていることから、初期圧力損失は、次に説明する従来技術のセラミックハニカムフィルタの1～1.2倍程度であり、且つ10,000km走行に相当する耐久試験では全て判定合格(○)が得られると共に、圧力損失比は1.1～1.4であり、耐久試験においても圧力損失の上昇しにくいことがわかる。更に耐熱衝撃温度は550～575℃であり、熱衝撃にも優れていることがわかる。このうち実施例2～3は、全長Lに対する流入側目封止部形成位置Xの比X/Lが、0.2～0.4であるため、初期圧力損失が小さく、耐久試験後の圧力損失も小さく、より好ましいことがわかる。

【0056】

比較例1のセラミックハニカムフィルタは、従来技術のセラミックハニカム構造体の両端部で流路を交互に市松模様目封止した構造のフィルタであるため、10,000km走行に相当する耐久試験では、約5,000km走行に相当する時間で排圧が急上昇し、再生不能となり試験を中断したため、判定は不合格(×)であった。

【0057】

比較例2～6のセラミックハニカムフィルタは、コーゼライト質セラミックハニカム構造体の流入側目封止部端面が排気ガス流入側端面より離れて配置され、隔壁及び／又は目封止部に触媒物質が担持されていることから、初期圧力損失及び、且つ10,000km走行に相当する耐久試験結果は、ほぼ実施例1～5のセラミックハニカムフィルタと一致した。但し、排気ガス流入側隔壁と排気ガス流出側隔壁の間に隙間が存在しないことか

ら、耐熱衝撃温度は475～500℃となり、実施例1～5に比べて低くなった。

【0058】

実施例6のセラミックハニカムフィルタは、コーージェライト質セラミックハニカム構造体15と16を流入側目封止部を介して一体化した構造のフィルタであることから、少なくとも排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より91.4mm離れて配置され、ハニカム構造体15と16の隔壁間に隙間1mmを有しており、排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Aを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で2g/L）ていることから、初期圧力損失は、従来技術である比較例1のセラミックハニカムフィルタの1.05倍であり、且つ10,000km走行に相当する耐久試験では全て判定合格（○）が得られると共に、圧力損失比は1.1であり、耐久試験においても圧力損失の上昇しにくいことがわかった。更に耐熱衝撃温度は550℃であり、熱衝撃にも優れていることがわかる。

【0059】

比較例7のセラミックハニカムフィルタは、コーージェライト質セラミックハニカム構造体の流入側目封止部端面が排気ガス流入側端面より91.4mm離れて配置され、排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Aを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で2g/L）ていることから、初期圧力損失は、従来技術である比較例1のセラミックハニカムフィルタの1.05倍であり、且つ10,000km走行に相当する耐久試験では全て判定合格（○）が得られると共に、圧力損失比は1.1であり、耐久試験においても圧力損失の上昇しにくいことがわかる。但し、排気ガス流入側隔壁と排気ガス流出側隔壁の間に隙間が存在しないことから、耐熱衝撃温度は500℃であり、実施例6に比べて低くなっているのと共に、隙間が存在しないことから、実施例6に対して、使用した触媒物質の量が1.1倍であり、高価な触媒物質の使用量が多いという不具合がある。

【0060】

実施例7のセラミックハニカムフィルタは、コーージェライト質セラミックハニカム構造体15と16を流入側目封止部を介して一体化した構造のフィルタであることから、少なくとも排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より91.4mm離れて配置され、ハニカム構造体15と16の隔壁間に隙間1mmを有しており、排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Bを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で4g/L）た後、同様に排気ガス流出側隔壁32に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Cを排気ガス流入側隔壁31の表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で1g/L）ていることから、初期圧力損失は、従来技術である比較例1のセラミックハニカムフィルタの1.05倍であり、且つ10,000km走行に相当する耐久試験では全て判定合格（○）が得られると共に、圧力損失比は1.05であり、耐久試験においても圧力損失の上昇しにくいことがわかった。実施例2のセラミックハニカムフィルタに比べ、排気ガス流入側隔壁の白金濃度が高いことから、この部分での未燃燃料及び／または炭化水素ガスの燃焼酸化反応が促進されるため、耐久試験での圧力損失が小さくなった。更に耐熱衝撃温度は570℃であり、熱衝撃にも優れていることがわかる。

【0061】

比較例8のセラミックハニカムフィルタは、コーージェライト質セラミックハニカム構造体の流入側目封止部端面が排気ガス流入側端面より91.4mm離れて配置され、排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Bを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で4g/L）た後、同様に排気ガス流出側隔壁32に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Cを排気ガス流入側隔壁31の表面

及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で1g/L）ていることから、初期圧力損失は、従来技術である比較例1のセラミックハニカムフィルタの1.05倍であり、且つ10,000km走行に相当する耐久試験では全て判定合格（○）が得られると共に、圧力損失比は1.1であり、耐久試験においても圧力損失の上昇しにくいことがわかる。但し、排気ガス流入側隔壁と排気ガス流出側隔壁の間に隙間が存在しないことから、耐熱衝撃温度は500℃であり、実施例7に比べて低くなっているのと共に、隙間が存在しないことから、実施例7に対して、使用した触媒物質の量が1.2倍であり、高価な触媒物質の使用量が多いという不具合がある。

【0062】

実施例8～12のセラミックハニカムフィルタは、コーージェライト質セラミックハニカム構造体15と16を流入側目封止部を介して一体化した構造のフィルタであることから、少なくとも排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より91.4mm離れて配置され、ハニカム構造体15と16の隔壁間に隙間0.5～12mmを有しており、排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Bを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で4g/L）た後、同様に排気ガス流出側隔壁32に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Cを排気ガス流入側隔壁31の表面及び隔壁中の細孔内部、更には目封止部表面及び目封止部中の細孔内部に担持させ（担持量はPt量で1g/L）ていることから、初期圧力損失は、従来技術である比較例1のセラミックハニカムフィルタの1.05倍であり、且つ10,000km走行に相当する耐久試験では全て判定合格（○）が得られると共に、圧力損失比は1.05～1.1であり、耐久試験においても圧力損失の上昇しにくいことがわかる。中でも隙間が10mm以下の実施例8～11のハニカムフィルタは目封止圧力試験での判定は（○）であったが、隙間が10mmを超える実施例12のハニカムフィルタの判定は（×）であり、隙間10mm以下が好ましいことがわかる。

【0063】

実施例13のセラミックハニカムフィルタは、コーージェライト質セラミックハニカム構造体15と16を流入側目封止部を介して一体化した構造のフィルタであることから、少なくとも排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より91.4mm離れて配置され、ハニカム構造体15と16の隔壁間に隙間1mmを有しており、排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Dを隔壁及び隔壁内の細孔中に担持させ、排気ガス流出側隔壁32にランタン、セシウム、バナジウム類よりなる触媒物質を加えた触媒物質Eを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部に担持させていることから、初期圧力損失は、従来技術である比較例1のセラミックハニカムフィルタの1.05倍であり、且つ10,000km走行に相当する耐久試験では全て判定合格（○）が得られると共に、圧力損失比は1.02であり、耐久試験においても圧力損失の上昇しにくいことがわかった。また、実施例2のセラミックハニカムフィルタに比べ、排気ガス流入側隔壁で未燃燃料及び／または炭化水素ガスの燃焼酸化反応が促進される触媒物質を、排気ガス流出側隔壁で微粒子の燃焼を促進する触媒物質を担持していることから、耐久試験での圧力損失比は最も低い1.02であった。更に耐熱衝撃温度は570℃であり、熱衝撃にも優れていることがわかる。

【0064】

比較例9のセラミックハニカムフィルタは、コーージェライト質セラミックハニカム構造体の流入側目封止部端面が排気ガス流入側端面より91.4mm離れて配置され、排気ガス流入側隔壁31に対して、Pt、酸化セリウム、及び活性アルミナからなる触媒物質Dを隔壁及び隔壁内の細孔中に担持させ、排気ガス流出側隔壁32にランタン、セシウム、バナジウム類よりなる触媒物質を加えた触媒物質Eを隔壁表面及び隔壁中の細孔内部に担持させていることから、初期圧力損失は、従来技術である比較例1のセラミックハニカムフィルタの1.05倍であり、且つ10,000km走行に相当する耐久試験では全て判

定合格(○)が得られると共に、圧力損失比は1.05であり、耐久試験においても圧力損失の上昇ににくいことがわかった。但し、排気ガス流入側隔壁と排気ガス流出側隔壁の間に隙間が存在しないことから、耐熱衝撃温度は500℃であり、実施例13に比べて低くなっているのと共に、隙間が存在しないことから、実施例13に対して、使用した触媒物質の量が1.2倍であり、高価な触媒物質の使用量が多いという不具合がある。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明は、ディーゼル機関から排出される排気ガス中の粒子状物質を多孔質隔壁で捕集、浄化する構造のセラミックハニカムフィルタ、そのセラミックハニカムフィルタを使った排気ガス浄化装置及び排気ガス浄化方法に関する。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明のセラミックハニカムフィルタの模式断面図である。

【図2】本発明のセラミックハニカムフィルタの模式断面図と長手方向の温度変化を示した図である。

【図3】本発明のセラミックハニカムフィルタの模式断面図である。

【図4】本発明のセラミックハニカムフィルタを製造する際の、製造工程を示す模式断面図である。

【図5】本発明の排気ガス浄化装置を示す模式断面図である。

【図6】従来技術のセラミックハニカムフィルタの模式断面図である。

【図7】本発明者らが先願で提案したセラミックハニカムフィルタの模式断面図である。

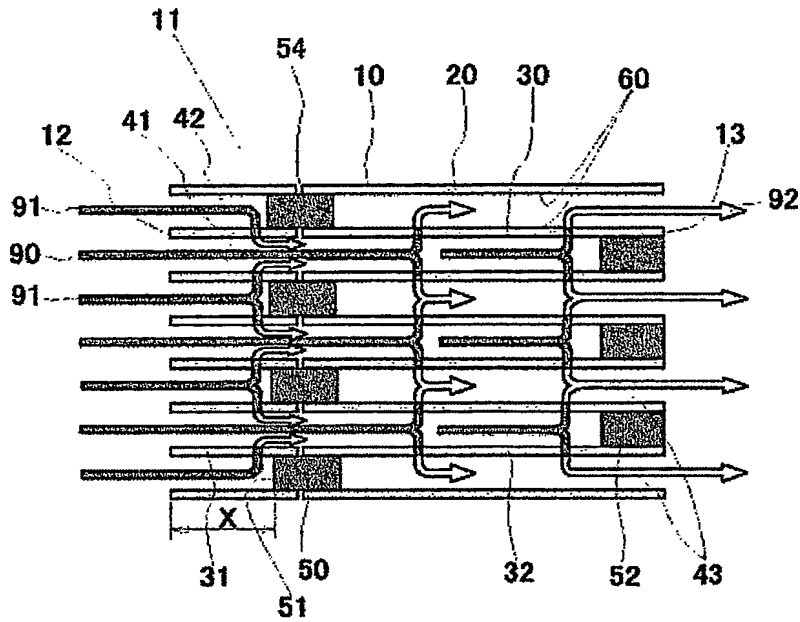
【符号の説明】

【0067】

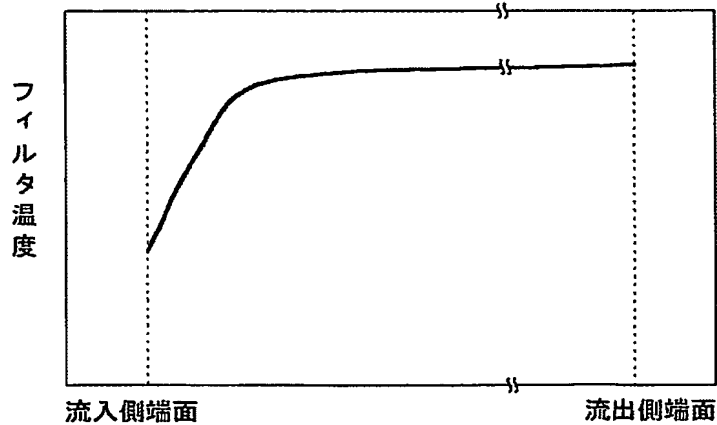
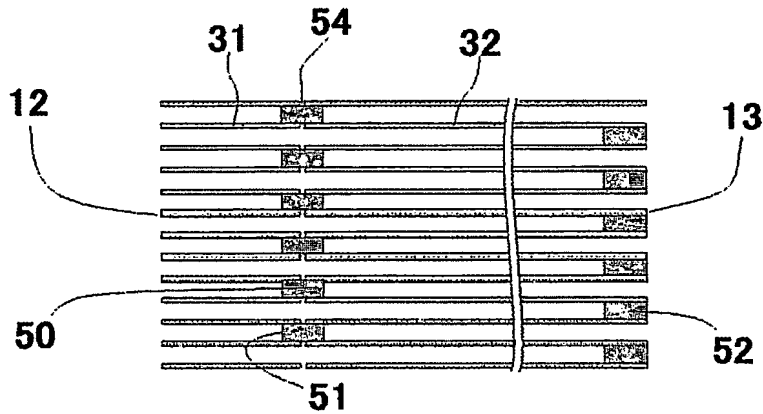
- 10: ハニカム構造体
- 11: ハニカムフィルタ
- 12: 流入側端面
- 13: 流出側端面
- 15: 流入側ハニカム構造体
- 16: 流出側ハニカム構造体
- 20: 外周壁
- 30: 隔壁
- 31: 流入側目封止部より流入側の隔壁
- 32: 流入側目封止部より流出側の隔壁
- 41: 流入側端面で開口している流路
- 42: 流入側端面で開口している流路
- 43: 排気ガス流出側に開口した流路
- 50: 流入側目封止部
- 51: 流入側目封止部端面
- 52: 流出側目封止部
- 53: 目封止材
- 54: 隔壁の流入側目封止部での隙間
- 60: 触媒物質
- 85: 未燃燃料及び／又は炭化水素ガスを添加する燃料添加手段
- 90: 排気ガスの流入
- 91: 排気ガスの流入
- 92: 排気ガスの流出
- X: 目封止部形成位置

【書類名】 図面

【図 1】

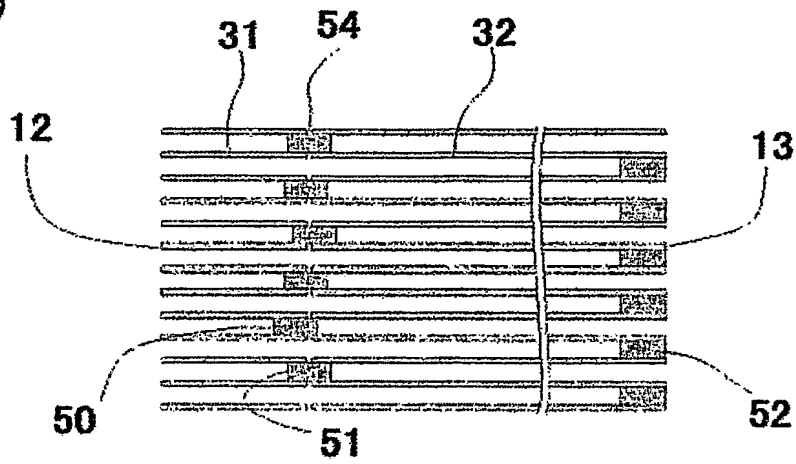


【図 2】

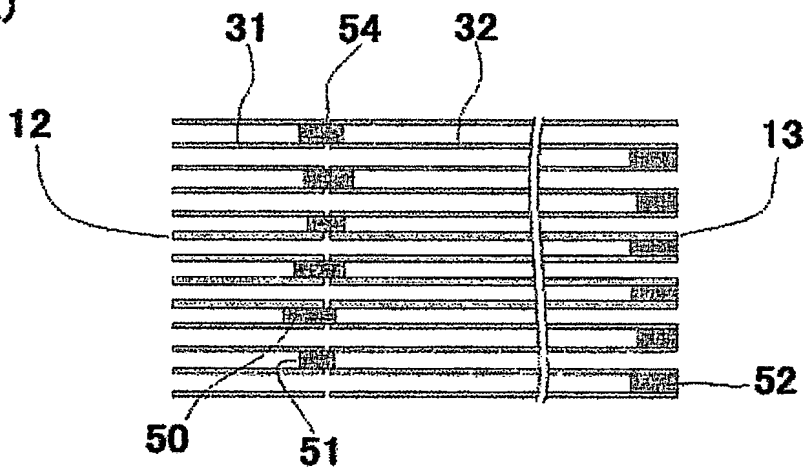


【図 3】

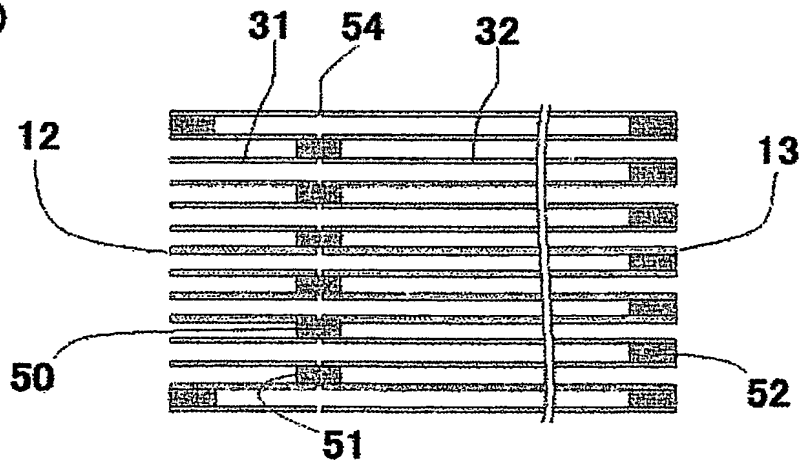
(1)



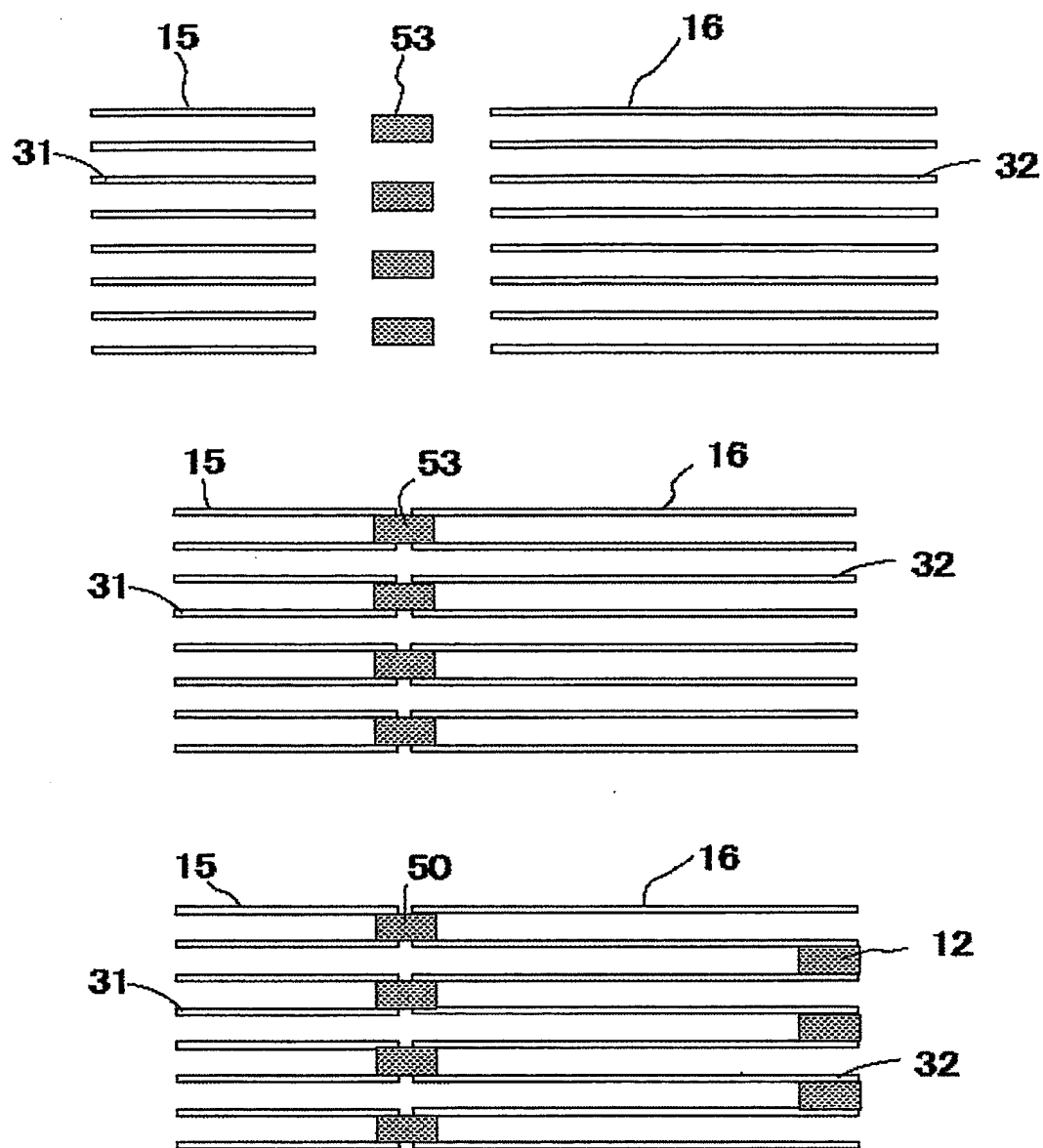
(2)



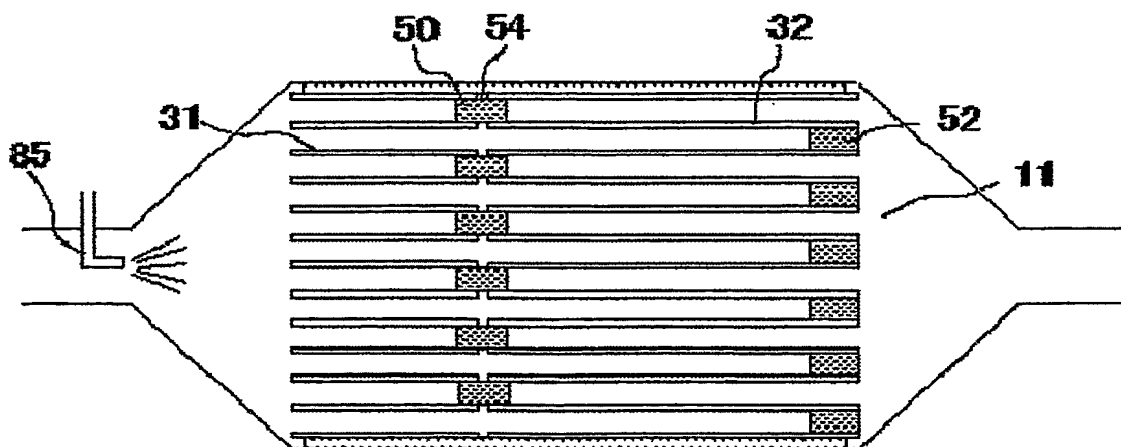
(3)



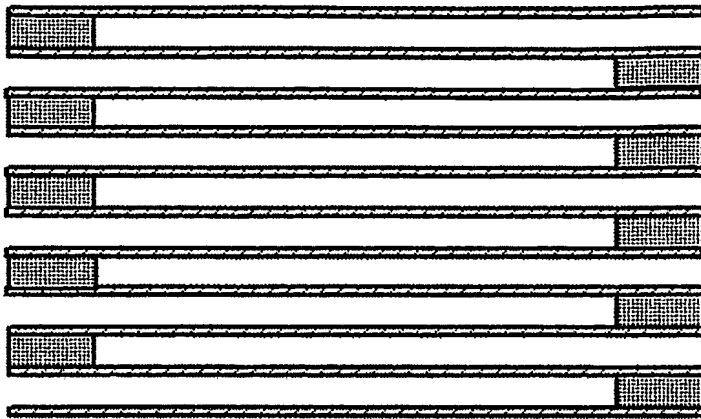
【図 4】



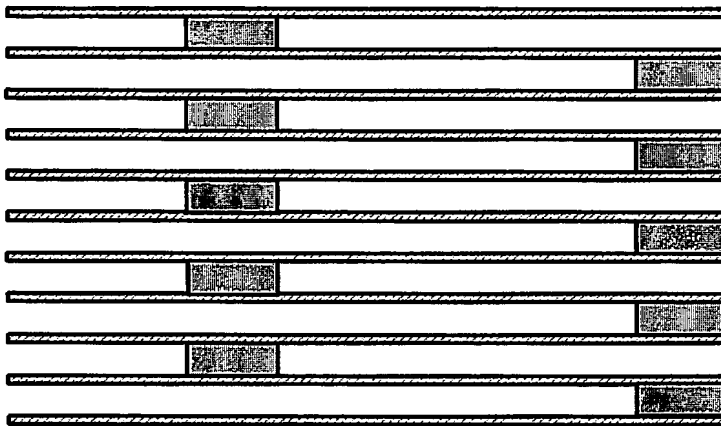
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】微粒子の触媒物質による燃焼が起こりやすく、かつ微粒子のハニカムフィルタへの堆積が起こりにくく、フィルタの破損や溶損の問題を回避すると共に、長期に亘り安定して圧力損失の増加の少ないハニカムフィルタを得る。

【解決手段】多孔質セラミックハニカム構造体の流路を目封止することによりハニカム構造体の隔壁に形成された細孔に排気ガスを通過させる構造のセラミックハニカムフィルタにおいて、少なくとも一つの排気ガス流入側目封止部が排気ガス流入側端面より離れて配置され、前記隔壁が前記排気ガス流入側目封止部で流路方向に隙間を有していると共に、前記隔壁及び／または目封止部の少なくとも一部に触媒物質が担持されている。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-377156 |
| 受付番号 | 50301839305 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第三担当上席 0092 |
| 作成日 | 平成16年 2月 4日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|----------|------------------|
| 【提出日】 | 平成15年11月 6日 |
| 【特許出願人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 000005083 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区芝浦一丁目2番1号 |
| 【氏名又は名称】 | 日立金属株式会社 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000005463 |
| 【住所又は居所】 | 東京都日野市日野台3丁目1番地1 |
| 【氏名又は名称】 | 日野自動車株式会社 |

特願 2003-377156

出願人履歴情報

識別番号

[000005083]

1. 変更年月日

1999年 8月16日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏 名

日立金属株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 7 7 1 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 6 3]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 0 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都日野市日野台 3 丁目 1 番地 1

氏 名

日野自動車株式会社